

Near IR dyes useful as pH indicator for detecting toxins e.g. ammonia

Patent Number: DE4341618

Publication date: 1995-06-08

Inventor(s): CZERNEY PETER DR (DE); GRUMMT ULRICH WALTER PROF DR (DE); LINDAUER HEIKE (DE); MOHR GERHARD (AT)

Applicant(s):: UNIV SCHILLER JENA (DE)

Requested Patent: DE4341618

Application Number: DE19934341618 19931207

Priority Number (s): DE19934341618 19931207

IPC Classification: C09B23/01 ; C09B67/32 ; C07D213/36 ; C07D213/18 ; C07D405/06 ; G01N31/22 ; G01N21/78 ; C08K5/3432 ; C03C4/02 ; H01L33/00 ; H01L31/0232 ; C09B23/10 ; C09B23/02

EC Classification: C07D213/36 ; C07D405/06+309+213 ; C07D405/06+311C+213 ; C08K5/3432 ; C09B23/02 ; C09B23/10 ; C09B23/14H ; G01N31/22B

Equivalents:

Abstract

Proton carrier dyes (I), (II) and (III) for the NIR region are new. The dyes have a polymethine precursor (anhydro base) structure of formula (A), which changes reversibly to a polymethine structure of formula (B), i.e. styryl cyanine (IB), pyranomethine cyanine (IIB) and benzopyranomethine cyanine (IIIB), according to the pH. Q = a gp. of formula (IC), (IIC) or (IIIC): the other symbols are not defined. Pref. n = 0-4; R₁, R₂, R₅-9 = H, alkyl, (hetero)aryl, heterocycloaliphatic, NO₂, CN, halogen, alkoxy, OH, alkyl-substd. amine or cyclic amine; or R₁+R₂ = 1 or 2 aromatic rings; R₃ = H, NO₂, acetyloxy, halo, alkoxy or OH; R₄ = H; R₅' = H, Me, Et, 2-hydroxyethyl, haloethyl or 2-cyanoethyl; or R₄+R₅' = -(CH₂)_m-; m = 1-4; or N(R₅')₂ = satd. 5-24C (hetero)aliphatic ring; R₃, R₄ = H, alkyl or (het)aryl; or R₃ + R₄ and/or R₆ + R₇ = -(CH₂)_m- or -X-CH₂-; X = O or S. provided that (a) R₁, R₂ are not halo when Q = (IC); and (b) R₅-R₈ are not carboxyphenyl when Q = (IC) or (IIC).

Data supplied from the esp@cenet database - I2



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 43 41 618 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 41 618.7
22 Anmeldetag: 7. 12. 93
43 Offenlegungstag: 8. 6. 95

51 Int. Cl.⁶:
C 09 B 23/01
C 09 B 67/32
C 07 D 213/36
C 07 D 213/18
C 07 D 405/06
G 01 N 31/22
G 01 N 21/78
C 08 K 5/3432
C 03 C 4/02
H 01 L 33/00
H 01 L 31/0232
// C 09B 23/10,23/02
(C 07D 405/06,213:30,
309:32,311:04,213:18)

DE 4341618 A 1

71 Anmelder:
Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, DE

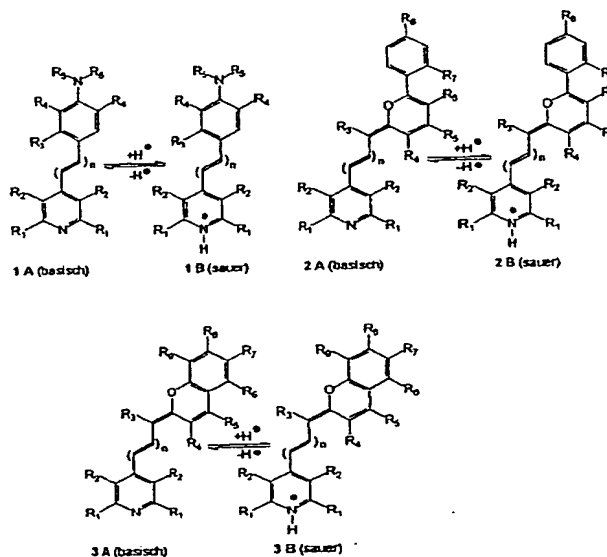
72 Erfinder:
Czerney, Peter, Dr., 99425 Weimar, DE; Grummt,
Ulrich Walter, Prof. Dr., 07749 Jena, DE; Lindauer,
Heike, 01909 Schmiedefeld, DE; Mohr, Gerhard,
Knittelfeld, AT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Proton-Carrier-Farbstoffe für den Nahen Infrarot-Spektralbereich

57 Die Erfindung betrifft Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Spektralbereich. Sie bezieht sich auf das physikalisch-chemische Gebiet des Einflusses von Medien mit unterschiedlichem pH-Wert auf das Absorptions- und Emissionsverhalten organischer Farbstoffe mit Proton-Carrier-Eigenschaften.

Mit Hilfe der Erfindung ist es möglich, den pH-Wert oder Schadstoffkonzentrationen in unterschiedlichen Medien im NIR-Bereich zu beobachten und zu quantifizieren. Solche Farbstoffe finden bevorzugt in der Chemie, den Biowissenschaften, der medizinischen Diagnostik und Therapie, der Analytik, der Materialwissenschaften und der Umweltkontrolle zum Bestimmen von in Fluiden und Gasen vorkommenden sauer oder basisch reagierenden Stoffen Anwendung.



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 95 508 023/390

10/40

Die Erfindung betrifft Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Spektralbereich. Sie bezieht sich auf das physikalisch-chemische Gebiet des Einflusses von Medien mit unterschiedlichem pH-Wert auf das Absorptions- und Emissionsverhalten organischer Farbstoffe mit Proton-Carrier-Eigenschaften.

Mit Hilfe der Erfindung ist es möglich, den pH-Wert oder Schadstoffkonzentrationen in unterschiedlichen Medien im NIR-Bereich zu beobachten und zu quantifizieren. Solche Farbstoffe finden bevorzugt in der Chemie, den Biowissenschaften, der medizinischen Diagnostik und Therapie, der Analytik, der Materialwissenschaften und der Umweltkontrolle zum Bestimmen von in Fluiden und Gasen vorkommenden sauer oder basisch reagierenden Stoffen Anwendung.

Proton-Carrier-Farbstoffe (Indikatoren) sind seit langem bekannt und haben breite Anwendung in verschiedenen Bereichen der Technik gefunden. Sie besitzen eine pH-sensitive Gruppe, die das π -System des Chromophorsystems je nach Wasserstoffionenkonzentration verändert. Als Folge der pH-bedingten Änderung des Chromophorsystems erfolgt eine Verschiebung der Absorptionsmaxima, die je nach Intensität der entsprechend sich auf- oder abbauenden Absorptionsbanden Rückschlüsse auf die Wasserstoffionenkonzentration zuläßt.

Wichtige Proton-Carrier-Farbstoffe kommen aus den Farbstoffklassen der Azo- und Triphenylmethanfarbstoffe. Aber auch entsprechend substituierte Pyrylium-, Benzopyrylium- und Xanthylium-Verbindungen finden Anwendung.

Neben der ungenügenden photochemischen Stabilität dieser Farbstoffe besteht ein weiterer wesentlicher Nachteil darin, daß die Absorptionsbanden maximal in den Bereich um 650 nm reichen. Die photochemisch relativ stabilen, höher kondensierten Aromaten absorbieren nur bis ca. 550 nm.

Um den Einsatzbereich der Proton-Carrier-Farbstoffe auf den NIR-Bereich zu erweitern und mit hoher Präzision und Reversibilität arbeitende Proton-Carrier-Farbstoffe zu erhalten, ist es notwendig, derartige Farbstoffe mit Absorptionsmaxima jenseits von 650 nm zur Verfügung zu haben.

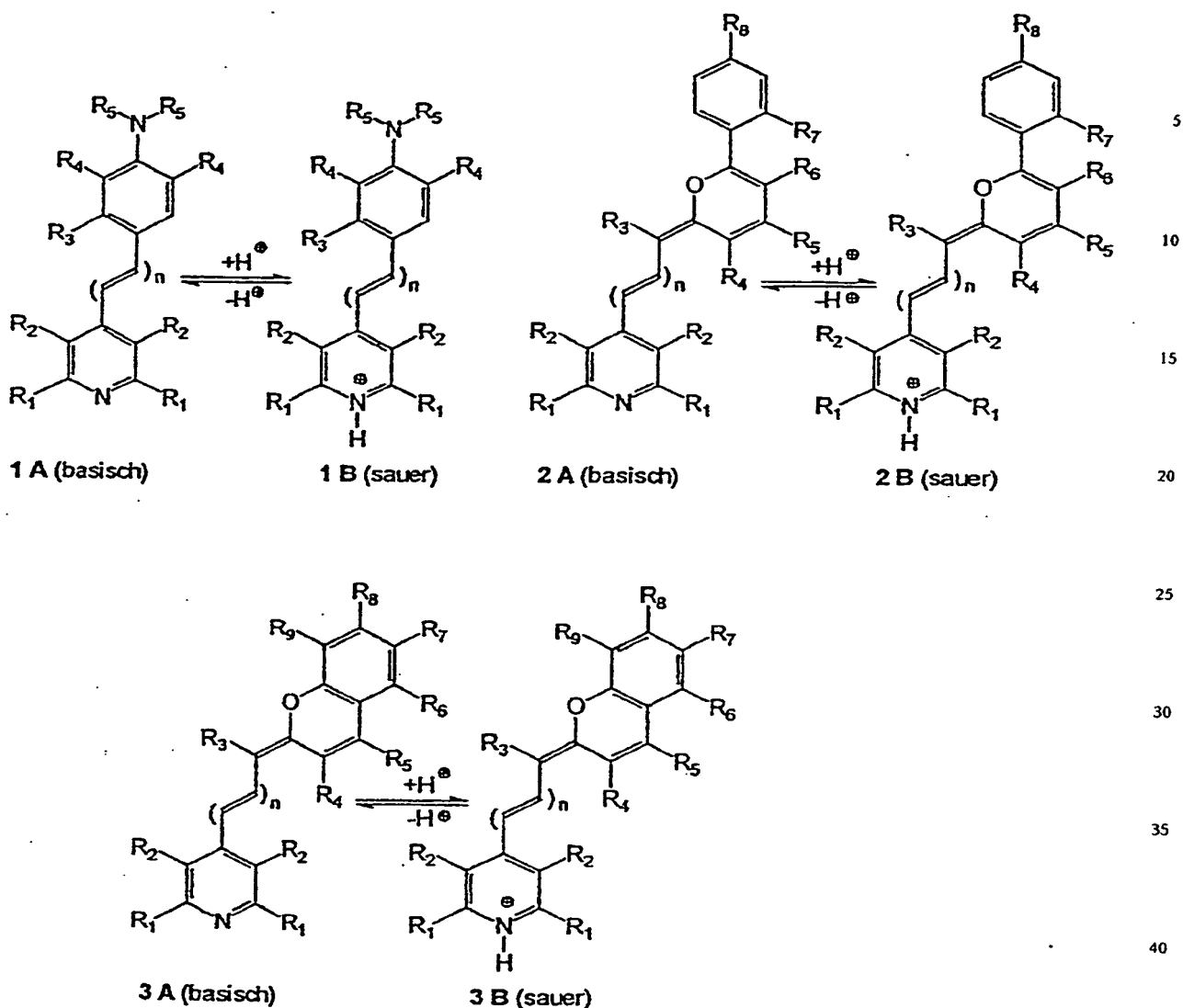
Aus der Literatur bekannte Beispiele für NIR-Proton-Carrier-Farbstoffe sind im NIR absorbierende Polymethin- und Triphenylmethan-Farbstoffe. Diese arbeiten jedoch nicht reversibel und/oder bleichen sehr schnell aus. Sie sind somit für eine kommerzielle Anwendung nicht geeignet (G. Patonay, Anal. Chem. 1991, (63) 2934; H. Nakazumi, J. Chem. Soc. Perkin Trans 1, 1991, 1881).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Spektralbereich aufzufinden, deren pK_s -Werte in wäßrigen und wäßrig-organischen Flüssigkeiten oder in organischen oder glasartigen Matrixsystemen im Bereich zwischen 3 und 10 liegen, die reversibel in hohen Zyklenzahlen umschlagen und ausreichend gegen Ausbleichen (bleaching) geschützt sind. Des weiteren sollen durch geeignete Substituenten die in einer festen Matrix fixierten Farbstoffe gegen Auswaschen (leaching) inert sein. Um den Vorteil des NIR-Spektrums in vollem Umfang nutzen zu können, ist es des weiteren notwendig, billige, langzeitstabil und reproduzierbar arbeitende Proton-Carrier-Farbstoffe zur Verfügung zu haben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß jeweils durch die Merkmale der Ansprüche 1, 3 und 5 gelöst.

Es werden in geeigneter Weise substituierte Polymethinfarbstoffe bzw. deren Anhydroformen zur Verfügung gestellt, die je nach Verwendungszweck, in fester oder gelöster Form oder in einer organischen oder anorganischen Matrix fixiert werden. Diese Stoffe werden in das zu beobachtende Medium eingebracht. Aus der mit Hilfe einer fotometrischen Meßanordnung registrierten Änderung des Absorptionsverhaltens wird der pH-Wert des zu beobachtenden Mediums ermittelt.

Es werden Proton-Carrier-Farbstoffe der allgemeinen Struktur einer Polymethinvorstufe (Anhydroform) nach Formel 1A, 2A oder 3A und eines Polymethins nach der Formel 1B, 2B oder 3B verwendet:



Für die Verbindungen 1 bis 3 sind $n = 0$ bis 4 und R_1 und R_2 gleich oder verschieden. R_1 und R_2 bedeuten Wasserstoff, einen Alkyl, oder Aryl, Heteroaryl- oder heterocycloaliphatischen Rest, eine Nitro-, Cyano-, Halogen-, Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine alkylsubstituierte oder zyklische Aminfunktion oder R_1 und R_2 bedeuten zusammen einen weiteren aromatischen Ring oder zwei weitere aromatische Ringe.

Für die Verbindung 1 können R_3 Wasserstoff, eine Nitro-, Halogen-, Acetyloxy-, Alkoxy-, oder Hydroxygruppe und R_4 Wasserstoff sein.

R_4 kann zusammen mit R_5 eine aliphatische Gruppierung $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1$ bis 4 sein.

R_4 kann zusammen mit R_5 des weiteren jeweils zusammen oder unterschiedlich Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, 2-Hydroxyethyl- oder 2-Cyanethylgruppe sein.

R_4 kann zusammen mit R_5 einen das N-Atom einschließenden gesättigten 5 bis 24gliedrigen aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring bedeuten.

Des weiteren können für die Verbindung 2 und die Verbindung 3 R_3 und R_4 gleich oder verschieden sein und Wasserstoff, Alkyl-, oder Aryl-, Heteroarylreste oder zusammen eine aliphatische Gruppierung $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1$ bis 4 oder eine heteroaliphatische Gruppierung $-X-CH_2-$ mit $X = O$ oder S sein.

Für Verbindung 2 können R_5 bis R_8 gleich oder verschieden und Wasserstoffatome, Alkyl, Aryl, Heteroaryl- oder heterocycloaliphatische Reste, Nitro-, Cyano-, Halogen-, Hydroxy- oder Alkoxygruppen, alkylsubstituierte oder zyklische Aminfunktionen sein. R_6 und R_7 können des weiteren zusammen eine aliphatische Gruppierung $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1$ bis 4 oder eine heteroaliphatische Gruppierung $-X-CH_2-$ mit $X = O$ oder S sein.

Für Verbindung 3 können R_5 bis R_9 gleich oder verschieden und Wasserstoffatome, Alkyl, Aryl, Carboxyphenyl, Heteroaryl- oder heterocycloaliphatische Reste, Nitro-, Cyano-, Halogen-, Hydroxy- oder Alkoxygruppen und alkylsubstituierte oder zyklische Aminfunktionen sein.

Diese bisher noch nicht bekannten Proton-Carrier-Farbstoffe gestatten einerseits den Einsatz von billigen Diodenlasern zur Detektion bzw. zum Analysieren der jeweils in Abhängigkeit von der Schadstoffkonzentration

vorhandenen Extinktion des im NIR-Bereich vorhandenen Absorption.

Andererseits ist im Bereich über 650 nm kaum noch mit Eigenabsorptionen der zu messenden Spezies zu rechnen (optisches Fenster).

Die Erfindung betrifft die Verwendung der Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich, die durch Formeln 1A/1B, 2A/2B und 3A/3B gekennzeichnet sind. Die Verbindungen werden als Indikator für den pH-Bereich von 2 bis 12 eingesetzt. Je nach pH-Wert weisen sie reversibel unterschiedliche Extinktionskoeffizienten im sichtbaren und/oder NIR-Bereich auf.

Sie werden zur Bestimmung von sauren oder basischen Bestandteilen in fluiden und/oder gasförmigen Medien eingesetzt. Sie werden insbesondere zur Bestimmung der Schadstoffkonzentration (z. B. Ammoniak, Kohlendioxid, Milchsäure, Salzsäure oder einer anderen Base oder Säure) eingesetzt.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Applikation der Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich, die durch Formeln 1A/1B, 2A/2B und 3A/3B gekennzeichnet sind. Der Farbstoff wird mit einer flüssigen oder festen Trägersubstanz in Verbindung gebracht, um eine technische Anwendung zu ermöglichen.

Der Farbstoff wird in einem Fall in eine organische Polymermatrix eingebracht. Der Farbstoff wird in einem zweiten Fall in Gelgläser oder in poröse Gläser eingebracht.

Der Farbstoff wird in einem dritten Fall auf der Oberfläche einer Polymerfolie oder Glasplatte oder einer Ummantelung einer Lichtquelle (LED oder Diodenlaser) oder eines Fotoempfängers (CCD-Element oder SEV) mit einer Schichtdicke von 1 bis 5 µm aufgebracht. Der Farbstoff kann auch in die Ummantelung der Sensoren eingebracht werden.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Fig. 1 stellt das Absorptionsverhalten einer Verbindung vom Typ 1 in einer Sensorfolie bei verschiedenen pH-Werten dar (pK_s: 7,8).

Fig. 2 stellt das Absorptionsverhalten einer Verbindung vom Typ 2 in einer Sensorfolie bei verschiedenen pH-Werten dar (pK_s: 8,6).

Fig. 3 stellt das Ansprechverhalten einer Verbindung vom Typ 1 (Fig. 1) in einer Sensorfolie im Verlauf von 90 Minuten dar.

Fig. 4 stellt das Ansprechverhalten einer Verbindung vom Typ 2 (Fig. 2) in einer Sensorfolie im Verlauf von 90 Minuten dar.

Die entsprechendem Absorptionsmaxima und pK_s-Werte der Proton-Carrier-Farbstoffe gemäß Formel 1 sind in Tabelle 1 als Ausführungsbeispiele 1 bis 10 und die gemäß Formel 2 sind in Tabelle 2 als Ausführungsbeispiele 11 bis 16 beschrieben. Im Ausführungsbeispiel 17 sind die entsprechenden Daten für eine Verbindung gemäß Formel 3 aufgeführt.

Sämtliche pK_s Werte werden mit Hilfe von entsprechenden Pufferlösungen nach Henderson-Hasselbach bestimmt.

Tabelle 1 stellt die Ausführungsbeispiele 1 bis 10 dar; Absorptionsdaten der Verbindungen 1A und 1B gemessen in Ethanol, pK_s-Werte in Wasser/Isopropanol (1:1):

Ausf. Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	n	λ 1 A [nm]	λ 1 B [nm]	pK _s
1	(CH=CH) ₂		H	H	CH ₃	1	436	618	5,00
2						2	445	642	4,80
3					C ₂ H ₅	1	448	639	5,25
4							435	614	4,95
5							472	679	5,50
6							464	670	5,65
7							462	670	5,30
8				(CH ₂) ₃			469	698	5,30
9							456	675	5,05
10							480	717	5,75

Tabelle 2 stellt die Ausführungsbeispiele 11 bis 16 dar; Absorptionsdaten und pK_s-Werte der Verbindungen 2A und 2B (mit n=1 und R₅=H), gemessen in Wasser/Isopropanol (1:1):

Ausf. Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	λ 2 A [nm]	λ 2 B [nm]	pK _s
11	(CH=CH) ₂	(CH ₂) ₃						H	530	836	6,00
12								OCH ₃	549	853	6,35
13								(CH ₂) ₂	533	832	6,20
14								OCH ₃	535	847	6,70
15								CH ₂ -O	526	835	6,43
16								CH ₂ -S	526	827	5,80

Tabelle 3 stellt das Ausführungsbeispiel 17 dar; Absorptionsdaten und pK_s-Werte der Verbindungen 3A und 3B (mit n = 1; und R₁, R₂: (CH=CH)₂; R₃, R₆, R₇ und R₈ = H), gemessen in Wasser/Isopropanol (1:1):

R ₃	R ₄	R ₅	λ 3A [nm]	λ 3B [nm]	pK _s
(CH ₂) ₄		NEt ₂	532	840	6,35

Die Ausführungsbeispiele 18 bis 21 beziehen sich auf Messungen von Verbindungen nach den Formeln 1 und 3 in organischen Polymermatrixsystemen.

Die Fig. 1 und 2 zeigen das typische Absorptionsverhalten zweier Vertreter der Proton-Carrier-Farbstoffe, die in einer 2 µm dicken Polymerschicht aufgetragen wurden. Die Fig. 3 und 4 zeigen das zugehörige Ansprechverhalten der Folien bei wiederholter Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in einer Durchflußzelle.

Ausführungsbeispiel 18

2,00 mg des Farbstoffs nach Formel 1, Ausführungsbeispiel 6 (Tabelle 1), 3,70 mg Natrium-tetrakis-(4-chlorphenyl)-borat, 240 mg Tris-(2-ethyl-hexyl)-phosphat und 120 mg Polyvinylchlorid werden in 1,5 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Trockenschichtdicke von 2 µm auf eine Polymethylmethacrylatfolie aufgebracht. Der in einer Durchflußzelle gemessene pK_s-Wert beträgt 6,60. Die Absorptionsbande der basischen Form 1A liegt bei 460 nm und die der protonierten Form 1B bei 645 nm.

Ausführungsbeispiel 19

Die Herstellung erfolgt analog Ausführungsbeispiel 18, als Proton-Carrier wird der Farbstoff nach Formel 1, Ausführungsbeispiel 7 (Tabelle 1) verwendet.

Der in einer Durchflußzelle gemessene pK_s-Wert beträgt 7,80. Die Absorptionsbande der basischen Form 1A liegt bei 480 nm und die der protonierten Form 1B bei 683 nm (siehe Fig. 1 und 3).

Die Folie wurde 11 Stunden in einer Durchflußzelle mit einer Pufferlösung vom pH-Wert 5,5 umspült. Dabei trat keine Änderung der Extinktion bei 683 nm auf.

Durch Substitution des Sensorfarbstoffes mit einem Octadecyloxy-Substituenten wird das Auswaschen des Farbstoffes verhindert.

Ausführungsbeispiel 20

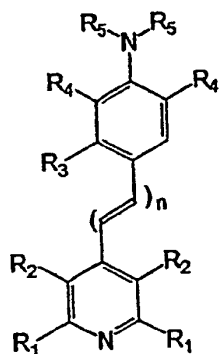
Die Herstellung erfolgt analog Ausführungsbeispiel 18, als Proton-Carrier wird der Farbstoff nach Formel 3, Ausführungsbeispiel 17 (Tabelle 3) verwendet.

Der in einer Durchflußzelle gemessene pK_s-Wert beträgt 8,6. Die Absorptionsbande der basischen Form 3A liegt bei 530 nm und die der protonierten Form 3B bei 852 nm (siehe Fig. 2 und 4).

Ausführungsbeispiel 21

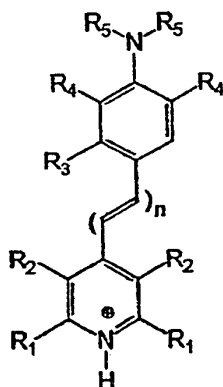
4,0 mg Proton-Carrier-Farbstoff nach Formel 2, Ausführungsbeispiel 17 (Tabelle 2) und 20 mg Weichmacher WM 3 (Via Nova, Graz) werden in 2,0 g 10%igen alkoholischen Hydrogel mit Hilfe eines Magnetrührers gelöst. Die auf einer PMMA-Unterlage aufgetragene 2 bis 4 µm dicke Schicht zeigt in der Durchflußzelle einen pK_s-Wert von 4,60. Die Absorptionsbande der basischen Form 2A liegt bei 550 nm und die der protonierten Form 2B bei 850 nm (siehe Fig. 5).

1. Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich, gekennzeichnet durch eine allgemeine Struktur einer Polymethinvorstufe (Anhydrobase) nach der Formel 1A



1 A (basisch)

die in Abhängigkeit von dem pH-Wert (der Wasserstoffionenkonzentration) des umgebenden Mediums in ein Polymethin (Styrylcyanin) nach der Formel 1B



1 B (sauer)

reversibel übergeht.

2. Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

$n = 0$ bis 4 ist und

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und folgendes bedeuten:

Wasserstoff oder

Alkyl oder Aryl, Halogen-, Heteroaryl- oder heterozykloaliphatische Reste oder

eine Nitro-, Cyano-, Hydroxy- oder Alkoxygruppe oder

eine alkylsubstituierte oder zyklische Aminfunktion oder

R_1 und R_2 zusammen folgendes bedeuten:

einen weiteren aromatischen Ring oder zwei weitere aromatische Ringe und

R_3 folgendes bedeutet:

Wasserstoff, eine Nitro-, Acetyloxy-, Halogen-, Alkoxy-, oder Hydroxygruppe und

R_4 folgendes bedeutet:

Wasserstoff oder

R_4 zusammen mit R_5 folgendes bedeutet:

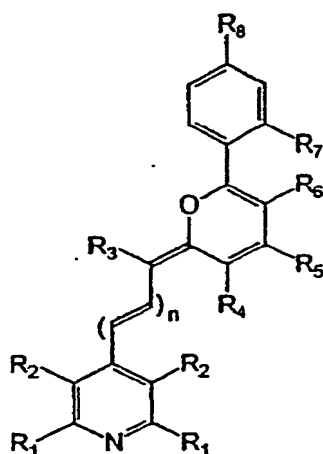
eine aliphatische Gruppierung $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1$ bis 4 oder

R_5 folgendes bedeutet:

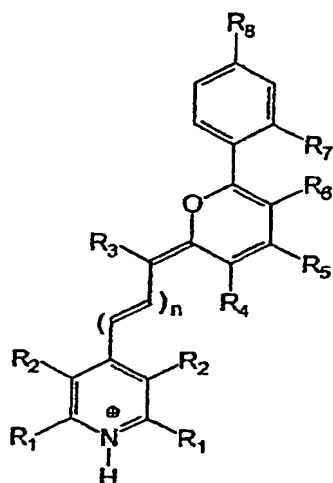
jeweils zusammen oder unterschiedlich Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, 2-Hydroxyethyl-, Halogenethyl oder 2-Cyanethylgruppe oder

zusammen einen das N-Atom einschließenden gesättigten 5- bis 24gliedrigen aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring.

3. Proton-Carrier-Farbstoff für den NIR-Bereich, gekennzeichnet durch eine allgemeine Struktur einer Polymethinvorstufe (Anhydrobase) nach der Formel 2A

**2 A (basisch)**

die in Abhängigkeit von dem pH-Wert (der Wasserstoffionenkonzentration) des umgebenden Mediums in ein Polymethin (Pyrilomethincyanin) nach der Formel 2B

**2 B (sauer)**

reversibel übergeht.

4. Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 0$ bis 4 ist und

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und folgendes bedeuten:

Wasserstoff oder

Alkyl oder Aryl, Heteroaryl- oder heterozykloaliphatische Reste oder

eine Nitro-, Cyano-, Halogen-, Hydroxy- oder Alkoxygruppe oder

eine alkylsubstituierte oder zyklische Aminfunktion oder

R_1 und R_2 zusammen folgendes bedeuten:

einen weiteren aromatischen Ring oder zwei weitere aromatische Ringe und

R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und folgendes bedeuten:

Wasserstoff oder

Alkyl-, oder Aryl-, Heteroarylreste oder

zusammen eine aliphatische Gruppierung $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1$ bis 4 oder

zusammen eine heteroaliphatische Gruppierung $-X-CH_2-$ mit $X = O$ oder S, und

R_5 bis R_8 gleich oder verschieden sind und folgendes bedeuten:

Wasserstoffatome oder

Alkyl, Aryl, Heteroaryl- oder heterozykloaliphatische Reste oder

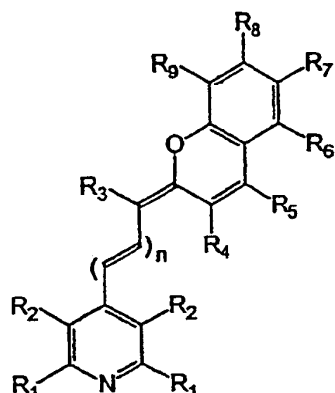
Nitro-, Cyano-, Halogen-, Hydroxy- oder Alkoxygruppen oder

alkylsubstituierte oder zyklische Aminfunktionen oder

R₆ und R₇ zusammen

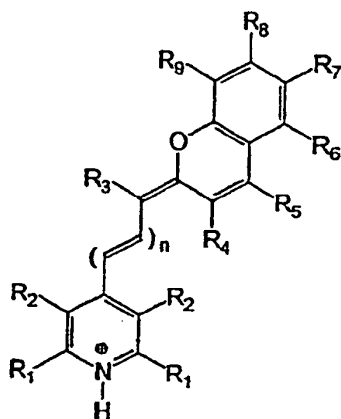
eine aliphatische Gruppierung $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1$ bis 4 oder
eine heteroaliphatische Gruppierung $-X-CH_2-$ mit $X = O$ oder S.

5. Proton-Carrier-Farbstoff für den NIR-Bereich, gekennzeichnet durch eine allgemeine Struktur einer Polymethinvorstufe (Anhydrobase) nach der Formel 3A



3 A (basisch)

die in Abhängigkeit von dem pH-Wert (der Wasserstoffionenkonzentration) des umgebenden Mediums in ein Polymethin (Benzopyrylomethincyanin) nach der Formel 3B



3 B (sauer)

reversibel übergeht.

6. Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 0$ bis 4 ist und

R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und folgendes bedeuten:

Wasserstoff oder

Alkyl oder Aryl, Heteroaryl- oder heterozykloaliphatische Reste oder

eine Nitro-, Cyano-, Halogen-, Hydroxy- oder Alkoxygruppe oder

eine alkylsubstituierte oder zyklische Aminfunktion oder

R₁ und R₂ zusammen folgendes bedeuten:

einen weiteren aromatischen Ring oder zwei weitere aromatische Rinde und

R₃ und R₄ gleich oder verschieden sind und folgendes bedeuten:

Wasserstoff oder

einen Alkyl-, oder Aryl-, Heteroarylreste oder

zusammen eine aliphatische Gruppierung $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1$ bis 4 oder

zusammen eine heteroaliphatische Gruppierung $-X-CH_2-$ mit $X = O$ oder S, und

R₅ bis R₉ gleich oder verschieden sind und folgendes bedeuten

Wasserstoffatome,

Alkyl, Aryl, Carboxyphenyl, Heteroaryl- oder heterocycloaliphatische Reste,

Nitro-, Cyano-, Halogen-, Hydroxy- oder Alkoxygruppen oder

alkylsubstituierte oder zyklische Aminfunktionen.

7. Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich nach einem der Ansprüche 2, 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff durch Substituenten mit langkettigen aliphatischen Resten gegen Auswaschen geschützt ist.

8. Verwendung der Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich, gekennzeichnet durch die allgemeinen Formeln 1A/1B, 2A/2B oder 3A/3B und daß sie als Indikator für den pH-Bereich von 2 bis 12 eingesetzt werden, indem sie je nach pH-Wert reversibel unterschiedliche Extinktionskoeffizienten im sichtbaren und/oder NIR-Bereich aufweisen.

9. Verwendung der Proton-Carrier-Farbstoffe nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Bestimmung von sauren oder basischen Bestandteilen in fluiden und/oder gasförmigen Medien eingesetzt werden.

10. Verwendung der Proton-Carrier-Farbstoffe nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Bestimmung der Schadstoffkonzentration (z. B. Ammoniak, Kohlendioxid, Milchsäure, Salzsäure oder einer anderen Base oder Säure) eingesetzt werden.

11. Applikation der Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff mit einer flüssigen oder festen Trägersubstanz in Verbindung gebracht wird.

12. Applikation der Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in eine organische Polymermatrix eingebracht wird.

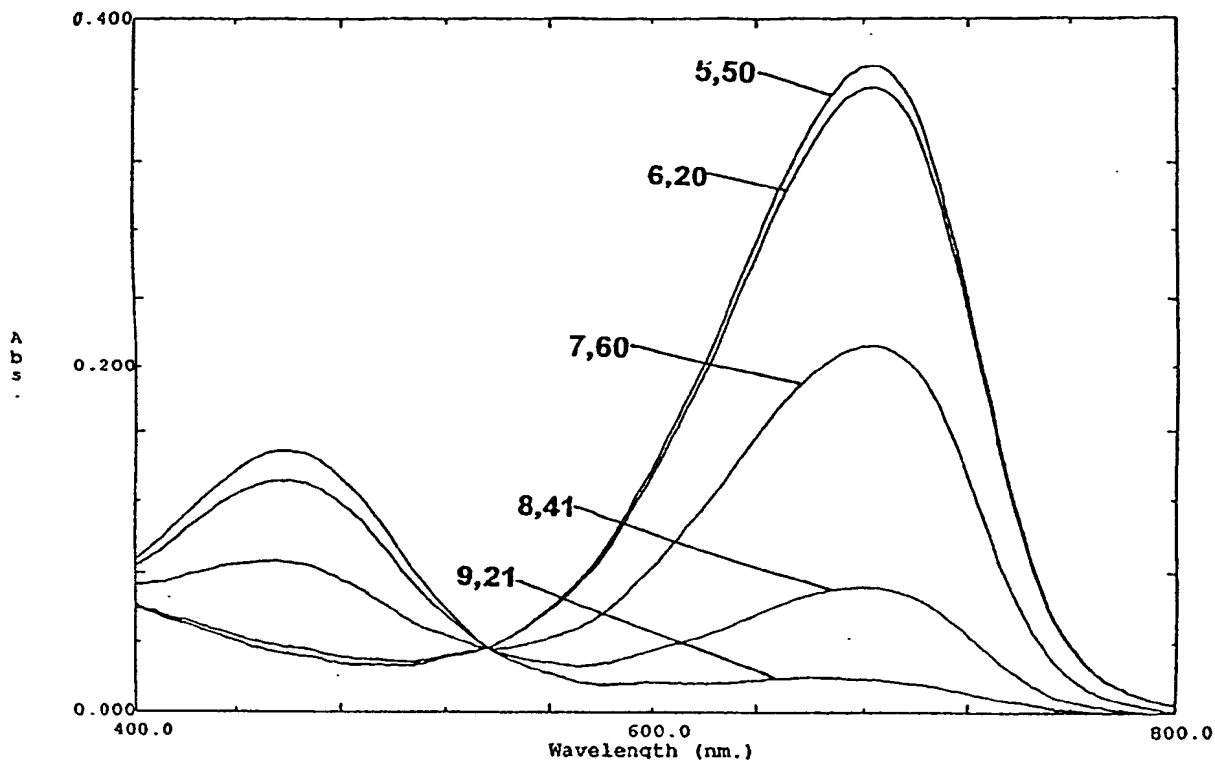
13. Applikation der Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in Gelgläser oder poröse Gläser eingebracht wird.

14. Applikation der Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff auf der Oberfläche einer Polymerfolie oder einer Glasplatte oder einer Ummantelung einer Lichtquelle (LED oder Diodenlaser) oder eines Fotoempfängers (CCD-Element oder SEV) aufgebracht ist.

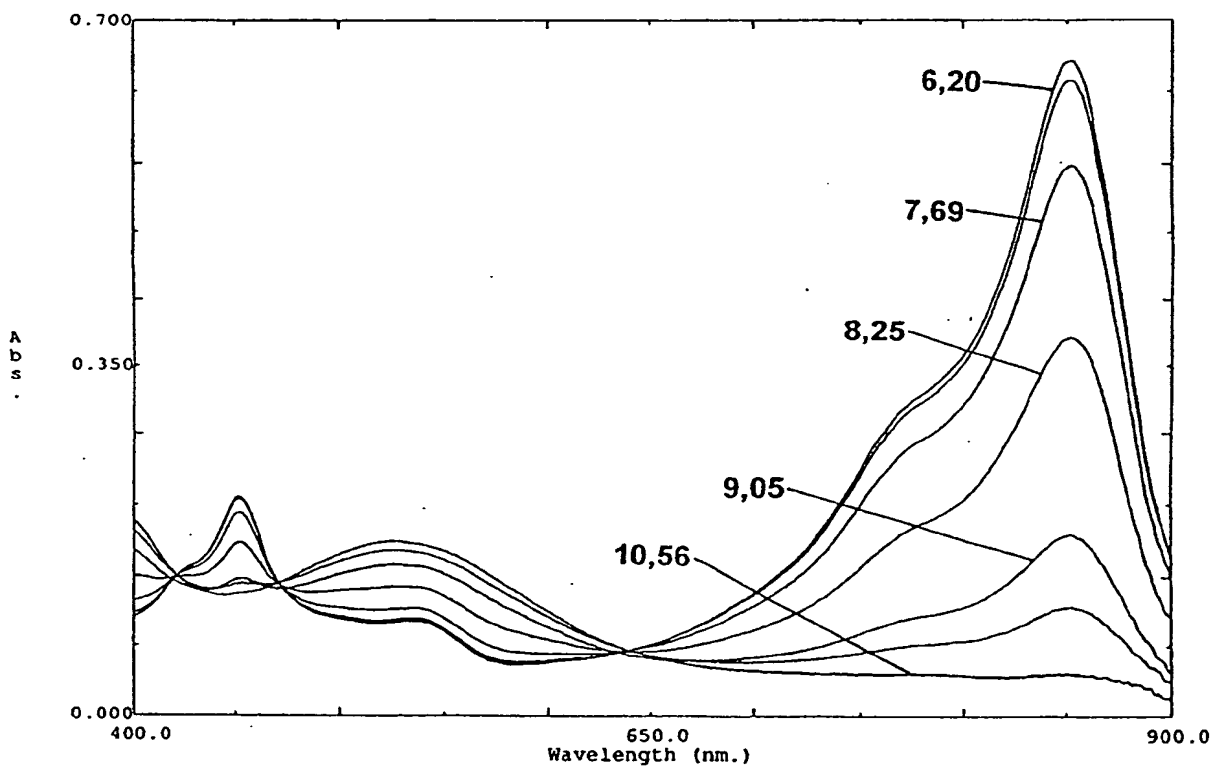
15. Applikation der Proton-Carrier-Farbstoffe für den NIR-Bereich nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in die Ummantelung einer Lichtquelle (LED oder Diodenlaser) oder eines Fotoempfängers (CCD-Element oder SEV) eingebracht ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

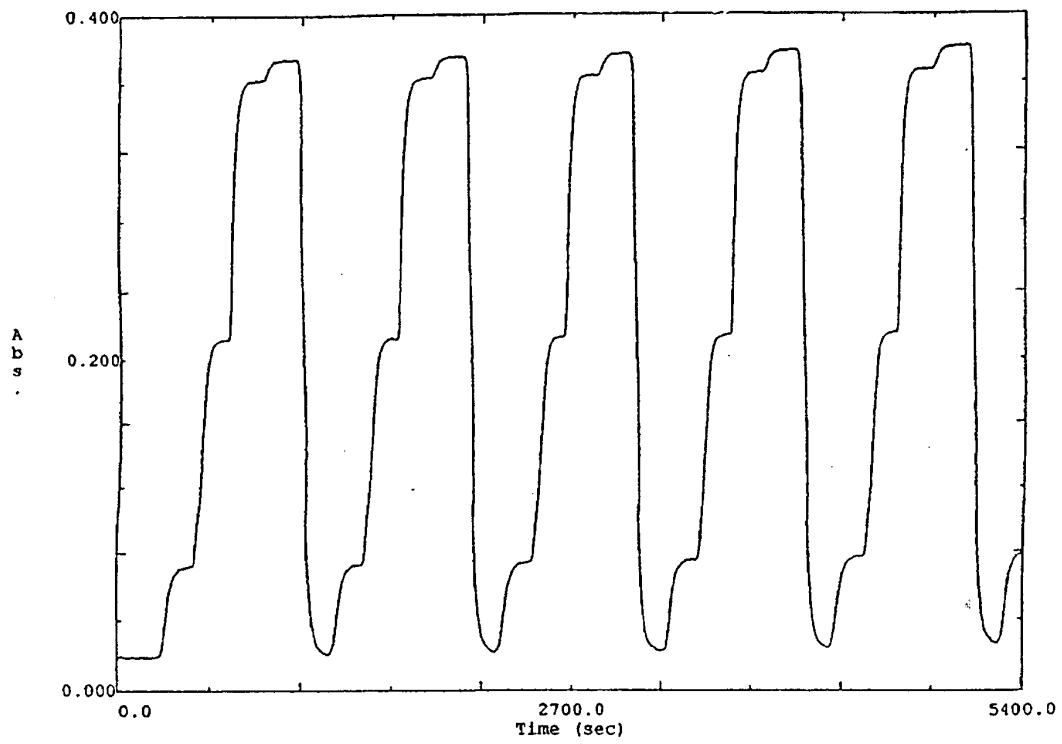


Figur 1

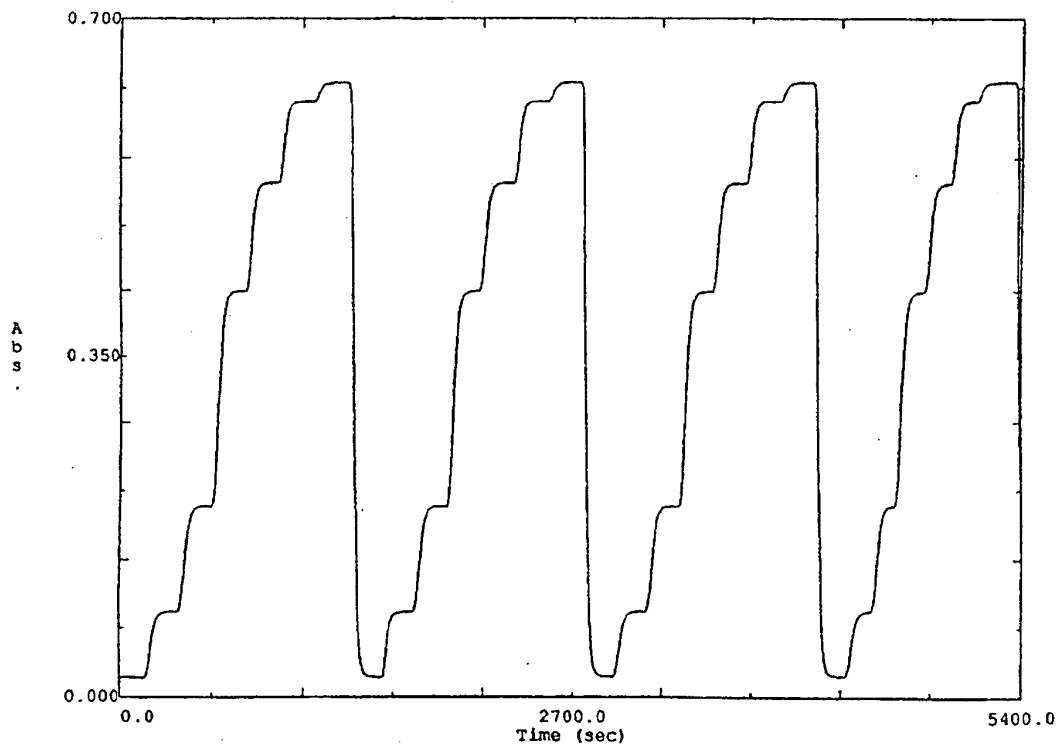


Figur 2

508 023/390



Figur 3



Figur 4